

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C04B 26/02, 26/06, 26/18, 14/02, 20/10, C08K 9/04, C08L 33/04, 67/06, C04B 111/54	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/13469 (43) 国際公開日 1996年5月9日(09.05.96)		
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="162 430 803 934"> (21) 国際出願番号 PCT/JP94/01832 (22) 国際出願日 1994年10月31日(31. 10. 94) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ドペル (DOPPEL CO., LTD.) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 酒井 豪 (SAKAI, Tsuyoshi) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 株式会社ドペル内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio) 〒150 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 </td> <td data-bbox="803 430 1445 1165"></td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01832 (22) 国際出願日 1994年10月31日(31. 10. 94) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ドペル (DOPPEL CO., LTD.) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 酒井 豪 (SAKAI, Tsuyoshi) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 株式会社ドペル内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio) 〒150 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01832 (22) 国際出願日 1994年10月31日(31. 10. 94) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ドペル (DOPPEL CO., LTD.) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 酒井 豪 (SAKAI, Tsuyoshi) (JP/JP) 〒102 東京都千代田区六番町7-4 株式会社ドペル内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio) 〒150 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書				
(54) Title : ARTIFICIAL STONE COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING ARTIFICIAL STONES (54) 発明の名称 人造石組成物と人造石の製造方法 (57) Abstract An artificial stone of the following composition having a deep color tone, gloss and high-density uniform texture. A 10-70 mesh inorganic fine particle component is used, and the sum of this fine particle component and not less than 100 mesh inorganic particulate component accounts for not less than 85 wt.% of a product, a resin component accounting for less than 15 wt.% thereof. The surface of the fine particle component is partially or wholly coated with an organic material and cured in advance. In the artificial stone, all the components are composed uniformly, and the fine particle component is exposed in an outer surface of the stone by being polished.				

(57) 要約

深みのある色調と艶を有し、高密度で均一組織を持つ次の組成の人造石を提供する。

10～70メッシュの大きさの無機質細粒成分を使用し、この細粒成分と100メッシュ以上の無機質微粒成分との和が製品の85%重量以上、樹脂成分が15%以下で、細粒成分は、その一部または全部があらかじめ無機または有機物により表面被覆硬化されている。そして、人造石は、各成分が均一に組成されており、研磨により細粒成分が表面に露出されている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SS	スウェーデン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	GU	ギンネー	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイランド	MR	モリタニア	TM	タジキスタン
CF	コンゴ	IT	イタリア	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KZ	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ						

明 細 書

人造石組成物と人造石の製造方法

技術分野

この発明は、人造石組成物と人造石の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、御影石調あるいは大理石調の優れた肌合いと良好な表面硬度および表面耐摩性等の優れた特性を有する、軽量で高硬度、高強度の高密度人造石の製造方法に関するものであって、壁材、床材、その他の建材、土木用材、石柱等として有用な人造石を提供するものである。

背景技術

従来より、天然石を適宜の大きさに粉碎し、これに炭酸カルシウムと樹脂を混合した後に硬化させて人造石とすることはすでに知られている。すなわち、たとえば、特開昭 61-101443号公報には、得られた人造石が切削加工に耐えるような塊状のものを得る方法が示されており、原料石粉や樹脂等を減圧下で混合し、これを型枠の中に流し込み、取り出して切削加工に供することについて述べられている。

さらに、特公昭 53-24447号公報には、天然石の粉粒と合成樹脂を用いて人造石を製造する場合に、所定の混合比で原料を使用することと、原料を型枠の中に入れた

後に十分な加圧を施すことの必要性について述べられている。

しかしながら、これらの従来の方法により得られた人造石の場合には、天然石の粉粒を使用しているからといってその色調や深み感が好ましいものとなるとは限らないという問題がある。

従来の人造石では、どうしても表面の色調がくすんでしまうという欠点があった。このように、従来では、透明感があり、しかも深みがあって、どっしりとした御影石調や大理石調の表面を実現することは極めて難しいのが実情である。

その理由としては、人造石は、その組成、天然石粉粒の大きさと配合等によって、表面での光の反射や吸収の特性が大きく異なるが、このような観点について、従来はあまり検討されてきていないことが考えられる。

そして人造石の組成については、型枠成形性をも大きく左右し、人造石に配合する天然石粉粒の大きさや割合、バインダー樹脂の割合等によっては、型枠成形のための流動性が失なわれ、成形体の内部に気泡が残り、製品人造石の品質、強度を著しく損うという問題がある。

そこで、たとえば特公昭53-24447号公報では、樹脂分の量を多くすることで流動化がはかられ、流動化が

確保されることにより、気泡発生が防止できるとしている。

しかしながら、一方で、気泡の発生を防止することや、型枠への送り込みのための流動性確保のために、樹脂成分を多くすることは、流動性確保や気泡発生防止には役立っても、出来上がる人造石の性質には悪影響を及ぼすことになる。

すなわち、樹脂成分の多量使用は人造石製品の樹脂化につながり、得られる製品は樹脂の中に天然石の粉粒体が存在するというものに過ぎず、物性的には原料石よりも原料樹脂に近くなってしまっている。したがって、人造石といながら、得られているのは石のように見える樹脂製品にとどまっている。

そこで、このような従来の人造石の欠点を解消し、素材として天然石等の粉粒体を使用した場合、得られた製品が緻密な組織を持ち、その透明感のある色調とともに、深み感があり、御影石や大理石等の天然石調の特徴を有し、しかも、成形性に優れ、板状あるいは棒状等の任意の形状であることを可能とする新しい人造石の実現が望まれていた。

発明の開示

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであって、上記の課題を解決するものとして、10～70メッシュの大きさの無機質細粒成分と100メッシュアンダ

一の無機質微粒成分の和が製品全体の 85 重量%以上である。無機質細粒成分と無機質微粒成分とからなる無機質混合成分とともに、全体量の 15 重量%以下の樹脂成分を含有し、前記無機質細粒成分は、その一部または全部が個々の粒子または粒子塊において無機または有機物によりあらかじめ被覆されている透明性の細粒成分からなることを特徴とする人造石組成物を提供する。

また、この発明は、上記の組成物が型枠に注入もしくは投入されて成形された人造石成形品を提供する。

そしてさらに、この発明は、成形された人造石の表面が研磨された人造石成形品をも提供する。

発明を実施するための最良の形態

この発明について以下にさらに詳しく説明する。

まずこの発明の人造石を構成する原料は 3 成分に大別される。一つは主成分としての 10～70 メッシュの大きさの無機質の細粒成分であって、これは、珪石、かんらん石、長石、輝石、雲母等の鉱物や、花崗岩、変成岩等の天然石、陶磁器、ガラス、金属等からの適宜な無機質の細粒成分が用いられる。

また、この細粒成分とともに 100 メッシュアンダーの微粒成分が用いられる。この微粒成分としては、天然又は人造の各種の微粒成分が挙げられる。たとえば炭酸カルシ

ウム、水、酸化アルミニウム等は得やすい微粒成分である。

また、この微粒成分の1部として、色調の調整のための二酸化マンガン、二酸化チタン、珪酸ジルコニウム、酸化鉄等の成分や、離燃性付与のための三酸化アンチモン、ホウ素化合物、臭素化合物等の成分を添加配合してもよい。

第3番目の成分として樹脂成分がある。樹脂成分は熱硬化性のものの中から広い範囲で選ぶことができる。

たとえば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が例示される。

天然石等の細粒成分は、得られる人造石の外観ならびに物理的性質に主要な要因として機能する。特に一部を露出することで他の成分と相まって外観上の色や模様的主要因素となる。

微粒成分は細粒成分に比べて100メッシュレベルよりも相当細かいものであり、細粒成分の一つ一つの粒の間に侵入し粒の間の空間を埋めるように位置し、得られる人造石の固さやしなやかさといった性質を得ることに寄与する。細粒成分とこの微粒成分とは、その重量比において0.5 : 1 ~ 5 : 1 とするのが好ましい。

また、樹脂成分は、前述の骨格を形成する成分である天然石等の細粒成分や、微粒成分に対して、これらを包み込み、全体を結合することに寄与し、人造石が完成したとき

製品に弾性あるいは引張強度を与える機能がある。

この発明においてはこれら成分の構成比率が重要である。特に重要なことは樹脂成分と他の成分との構成比率である。この発明では、緻密な組織を有する高密度品を可能とすることが特徴の一つであるが、ここで高密度とは、人造石製品の中に含まれている細粒成分と微粒成分とが高密度に存在するという意味であり、その程度はたとえば密度 2.2 g/cm^3 以上という、従来の人造石に含有されている範囲を越えている。

すなわち、骨格成分である天然石等の細粒成分の製品中の構成比率は多いほど天然石に近いものとなるが、あまり多いと固まったものとならず、製品として使用することはできない。また得られる製品の物理的性質が貧弱なものとなり、通常の用法による使用に耐えない。

また、微粒成分を多く用いても固まらない等の不都合を生ずるほかに、得られるものが艶のないものとなり、石とは言いにくいものになる。

従って、細粒成分や、微粒成分の使用量割合は限定される。すなわち、重量比で 85% 以上なければならず、好ましくは 90% 以上である。なお、95% を超すと製品が脆くなり、使用しにくいものしか得られない。また、85% 未満では製品が柔らかすぎて石的な性質が得られず、使用

範囲が樹脂板と同様な範囲となってしまう。

このことは、天然石等の細粒成分ならびに微粒成分以外のもの、すなわち、樹脂成分は製品において多くても重量比15%を越えて存在してはならないことになる。

樹脂成分が15%程度を越えると製品がプラスチック的になり、もはや人造石とは名のための見かけだけのものとなる。また、樹脂成分を過度に少なくすることは製品の天然色に近い外観性を増大させる面もあるが製品が脆いものとなり、使用に適しなくなる。このような観点からは、より好ましくは、樹脂成分は3~10重量%となるようにする。

そして、この発明の人造石組成物並びに製品としての人造石では、前記の無機質細粒成分の一部または全部が、透明性の粒子であって、しかも、あらかじめ、その粒子もしくは小塊が無機あるいは有機物によって被覆されているものであることを必須の条件とし、かつ、この発明にとっての本質的な特徴としている。

透明性の細粒成分のこのような被覆は、その透明性細粒成分の表面に樹脂を被覆硬化させることや、あるいは水ガラス、陶磁器用の釉薬等の無機物質を焼付て被覆すること等によって実現される。いずれの場合にも、透明細粒成分の粒子表面には数 μm ~数十 μm 、たとえば5~50 μm 、より好ましくは20~30 μm 程度の被覆が施されている

ようにする。より具体的には、たとえばアクリル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂組成物を用い、150～300℃程度に加熱して、あるいは光照射して細粒成分の粒子表面にこれら樹脂組成物を被覆硬化させることや、あるいは、水ガラス、釉薬等を用いて800～1100℃程度の高温において焼付けて無機質被覆を施すことができる。

これらの被覆は、人造石の骨材として機能する細粒成分の組織全体に対しての親和性を大きく向上させる。また、微粒成分と樹脂成分との混合によって、強度が大きく、表面の硬度も良好となる。

さらに重要なことは、細粒成分は前記の通りの透明性の天然石等を用い、その表面に上記の硬質被覆を行っていることから、人造石製品の表面を研磨すると、部分的にこの被覆層が破られることである。すると、部分的に露出した無機質透明性細粒成分の粒子とその周囲の被覆層との表面組織が、光の反射に独特の効果を得ることになる。

つまり、光は透明性の細粒成分に入射し、その周囲の被覆層で反射され、透明細粒成分を再通過して反射されることになる。このような透光と反射の現象は、従来の人造石の表面だけの反射とは本質的に異なるものであって、この発明の人造石製品に独特の深み感を与えることになる。どっしりとした深みのある高品質な大理石調の人造石を得る。

以上の通りの被覆層を有する透明細粒成分は、組成物に配合する無機質細粒成分の全量にして、一般的には10～100%の割合とすることができる。

なお、この発明では、無機質細粒成分の大きさも特定のものとすることが必要である。すなわち、無機質細粒成分は、前記の通り10～70メッシュの大きさとする。そして特殊な場合を除き、同一大きさのもののみを用いることが好ましい。色のあるものとないものを使用して、色を上あるいは下に濃く付けたい場合等において、色の有無により細粒の大きさを変えて使用することが考えられるが、極端に差のあるものの大量使用は、製品の強度を劣化させるので使用すべきではない。

一方、微粒成分の粒子の大きさは、前記の通り100メッシュアンダーとする。細粒成分の粒子の間に十分に入り込めるものでなければならない。従って細粒成分の粒子の大きさに近いものは好ましくなく、より具体的には150～至250メッシュ程度のものが好ましい。

さらに、この発明の高密度人造石において重要なことは、特例を除いて、これらの材料組成物が製品のどの部分においても均一に分散していることが望ましいことである。

そして、製品の外部表面は研磨するのが好ましい。すなわち、表面の少くとも一部には前記の通り、被覆層が一部

破れた細粒成分が露出しているようにするのが好ましい。

研磨はこの発明の深み感のある高密度人造石の持っている緻密な組織状態を表面露出させるのに実用的に便利な方法である。もちろん、製品の面の一部を研磨して細粒成分を露出し、同じ面の他の部分との間の相違を模様として使用することもできる。

また、人造石を得る場合において、目標とする天然石を如何なる色調や意匠性のものとするかは、重要な問題である。御影石や大理石は天然のものからの製品が得にくいことと、色艶が美しいためによく目標とされる。この場合、その色艶は、御影石や大理石の価値を決める重要なテーマである。天然の御影石や大理石においては、まったく黒いものから白いもの、あるいは赤いものまで色そのものの種類も多く、かつ同じ色であってもその程度が異なる。

従来、各種の人造石に色を与える場合、たとえば黒いものを得るには天然石等の粉粒体の黒いもののみを使用すればよいが、中間の色調の物を得るには、再現性が問題になる。また、色を与えても大理石の持つ独特の艶を与えることは、困難であった。

たとえば染料や顔料を使用して色を与えた場合でも、従来では艶や深みを与えることは困難であった。

一方、この発明においては、細粒成分として透明性のも

のを使用する。たとえば、御影石調や大理石調等の艶のあるものを得ようとする際には、細粒成分として石英系天然石を粉砕して得た細粒を使用することができる。

石英系天然石を粉砕して得た細粒は、原料が石英系であるから表面が独特の平滑部を持っている。また多くの場合無色で透明である。色を持っている場合もあまり強くないし、透明でない場合もいくぶんの透明性を残しているものが多い。

この原料を使用すれば得られた製品の色は細粒成分の被覆層並びに樹脂成分の色調によって制御でき、かつ、その色は、透明性の石英系細粒成分の存在により、深みを与え、艶を持たせることができる。

たとえば被覆層として白色顔料を含む水ガラスの焼付層を有する場合や、ポリエステル系不飽和樹脂の硬化層を有する場合であって、樹脂成分としてポリエステル系不飽和樹脂を用いた場合は、樹脂の持つ色は一般に多少黄色味を含む白であるから、得られる製品は艶のある乳白色のものとなり、天然の乳白色の大理石によく似た色調の製品を得ることができる。

被覆層を顔料、染料等の着色材を含有させたものとすることによって、さらには、樹脂成分に二酸化チタン、珪酸ジルコニウム、二酸化マンガンを、酸化鉄、酸化コドルト等

の無機顔料や、アゾ顔料、フタロシアニン系顔料等の有機顔料、あるいは各種の染料を加えることによって、均一な色を持ち、深みと艶のある独特の色調を持たせることができる。

なお、この発明の人造石組成物では、色成分として細粒成分とほぼ同じ大きさの粒状の有色のものとを混合して使用し、製品に色を与えることもできる。

いずれにしても、従来の人造石に比べて色の再現性が遙かに容易に確保でき、変色がなく、深みと艶に優れたものが得られる。

また、この発明の人造石では、陶磁器等に着色する釉薬を天然の透明性細粒成分の粉粒体に塗布し、これを焼き付けて希望する色の粉粒体とし、これを細粒成分として使用することが特に有効でもある。この方法を用いれば色を確認かなものとすることができるのみならず、幅広く選ぶことができる。

石英系の天然石を粉砕したもので細粒成分として使用するものと同じものを使用し、これに釉薬を塗布し焼き付けたものを使用すれば、黒あるいは赤といった色の場合、色の再現性についてはまったく心配がなく、再現される色は、単に色そのもののみでなく艶や色調といったものまで完全に再現されるので、従来の着色方式では到底得られない

ものとなる。

いずれにしても、この焼付けによって被覆層を形成した細粒成分は、全細粒成分の10～100%の割合において使用する。

また、色調とのかね合いにおいて、成形品の組織補強のために短繊維成分を配合してもよい。たとえば、ガラス繊維、セラミックス繊維、金属繊維、樹脂繊維等を用いることができる。なかでも、ガラス繊維が好ましいものとして例示される。

これらの短繊維は、一般的には、10～100 μ m径、1～10mm長程度のものが、細粒成分の1～10重量%程度の割合で用いられる。

優れた色調特性をも有するこの発明の高密度人造石は、その形状において板状、棒状、筒状等の任意とすることができる。

このための成形方法も多様に選択されるのであって、たとえば注型成形、圧縮成形等が適宜に考慮される。

この発明の製造方法の一つとして重要なことの一つは、使用する成形型が密閉型でないことである。すなわち、開放されている部分は全体の表面積に対して明らかに一部である必要がある。

たとえば、角筒状物を得る場合、型の内部の板の縁を形

成する部分が開放されている型を、開放側を他の側より上にして使用するのが好ましい。

開放はときに上方のほかに、狭い側面の部分を半開放、すなわち、例えば細粒成分が流れ出しにくいように網目状にしておくことも差し支えない。

また、このような型枠に対し、樹脂成分と細粒成分と微粒成分とを均一に混合した流動状態のものを注入したとき、注型時の流動性を確保しつつ、しかも成形体人造石の樹脂分を減らすために、注入後、型の内部容積を縮小することが有効でもある。

すなわち、たとえば、型の内部が平板状であるとき、その厚みが減るように型の平らな板部分接近させる。この内部容積の縮小により、内部から樹脂成分が外に出て来て型の開放部分に集まり、さらに型の開放部分から溢れる。あるいは、注入が終わった後、底の部分を押し上げて内部の容積を減少させることで、上側にある樹脂成分が外へ流れ出す。

それと言うのも、細粒成分や微粒成分は樹脂成分に対し明らかに比重が大きいので、型枠の中に注入されると下に沈み始め、この沈下は比重の差が大きいので速やかに進行し、内部容積の縮小が行なわれると、軽い樹脂成分だけが外側に押されて移動し、開放部分へ集まるからである。そ

1 5

こで内部容積を予め所定のものとし、次いで所定の容積縮小を行なえば制御された量の樹脂成分を取り出すことができる。したがって成形体人造石の固化時の樹脂成分は、注型時の樹脂成分量よりも少ないものとなり、製品の中に含まれる樹脂量比を注型時の量比よりも減少させることができる。

また、この発明の製造方法の一つとしての圧縮成形方も有用である。

この圧縮成形方は、水平型枠としての下受型に、細粒成分、微粒成分および樹脂成分を予め成形完了後の組成において必要な量だけ配合して混練した材料（混合材料）を投入し、上型を合わせ、これを $5 \sim 100 \text{ kgf / cm}^2$ の面圧で押圧して圧縮成形を行うものである。そしてこの成形においては、圧縮時に、概略 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度に $5 \sim 20$ 分間程度加熱する。

また、この加熱しながらの圧縮成形においては、圧力とともに型枠に振動を加え、型枠内の上記混合材料の流動性を良くすることもできる。

このような圧縮成形による方法は、平板成形品のように比較的単純な形状の成形法として量産効果を発揮し、また、材料のロスがほとんどないため経済性にも優れたものである。

そして、この発明においては、成形後の成形体表面に加工を施し、細粒成分が表面部に露出するようにしてもよい。

このための方法としては、まず、樹脂成分の選択的除去法が採用される。すなわち、たとえば、成形型から脱型した後に、成形品の表面に高圧水を噴出させて地肌面加工を施すことが有効である。

この加工は、厚みや、ノズルとの距離、加工形態等の種々の条件によって異なるので限定的ではないが、通常は、2～20 cmの厚みの場合、2～10 cm程度のノズルの高さからは、50～80.0 kg/cm²程度の水圧とすることができ、この圧力は、自然石を対象とする場合に比べて、より低い水圧条件となる。

つまり、樹脂分の存在によって、より容易に、高品位での加工が可能となるためである。

高圧水の噴出のためのノズルやそのシステムについては特に制限はない。各種のものが採用される。

この地肌面加工によって、ウォータージェットによる平坦化、あるいは粗面化が実現され、深みのある質感を持った人造石が製造される。

樹脂成分の存在によって、表面が白濁することもなく、また、薬品を用いるエッチング方法に比べて、廃液の処理も容易となる。

もちろん、必要に応じて、表面部を有機溶剤によって処理し、樹脂成分を軟化もしくは溶融させて部分除去することもできる。

この場合の有機溶媒としては、使用する樹脂成分に対応して選択すればよく、たとえば、塩化エチレン、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル等のカルボン酸やそのエステル化合物、あるいはアセトン、テトラヒドロフラン、DMF、DMSO等が例示される。

成形体はこれらの有機溶媒に浸漬するか、あるいはこれら有機溶媒をスプレーもしくは流下させ、軟化もしくは溶融した樹脂成分を表面部から取除くことで表面凹凸を形成することができる。

あるいはまた、ワイヤーブラシ、切削手段等によって硬度の低い樹脂成分を表面部よりかき取るようにして凹凸を形成してもよい。

以上の各種手段によって粗面化し、地肌面加工を施した後に、前記した通り、表面を研磨することにより、表面の細粒成分の被覆層を部分的に破り、この被覆層と細粒成分の粒子とが断面として製品の表面部に露出させる。これによって、独特の深みと艶のある表面質感が実現される。これはすでに前述した通りの光の独特の反射現象に帰因する

ものである。

表面研磨のための手段には特に限定はなく、砥石、研磨布、研磨ベルトなどの工具を用いて、あるいは、バフ研磨剤、ラビングコンパウンド等の研磨剤を用いて実施することができる。

研磨材としては、研磨作用を主とするダイヤモンド、炭化ホウ素、コランダム、アルミナ、ジルコニアや、琢磨作用を主とするトリボリ、ドロマイト、アルミナ、酸化クロム、酸化セリウム等が適宜に使用される。

もちろん、このような研磨を施した後に、表面部をさらに粗面化し、凹凸を形成してもよい。ただし、この場合にも、上記の通り、少なくとも一部の細粒成分の粒子とその被覆層の断面が露出しているようにする。

こうすることによっても、優れた肌合い、質感を有する人造石が製造される。

以下、実施例を説明する。もちろん、この発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例

実施例 1

あらかじめ、白色釉薬を用いて約 1 0 0 0 °C で表面焼付け層を約 3 0 μ m の厚みで設けた粒径 1 0 ~ 2 5 メッシュの天然珪石を全細粒成分の 5 0 重量 % として用い、細粒成

分と、230メッシュの炭酸カルシウムとを、その重量比2:1において、組成物全重量の90重量%となるように、9重量%のポリメチルメタクリル樹脂および1重量%の硬化剤とともに均一混合してモルタル状とした。

この組成を、型枠内に投入し、厚み約15mmの板状体に成形した。

次いで、表面部をコランダム研磨材を用いて研磨した。これにより、焼付け被覆層を有する細粒成分は、その焼付け層と細粒成分との部分断面を露出させた。

得られた人造石は、深みのある、大理石調の乳白色と艶をもち、内部や表面に気泡が存在せず、組成は均一であった。

日本工業規格JIS K-7112に従った試験では、比重2.29であった。また、吸水率は、0.13%であった。その他の特性は以下の表1の通りであった。

表 1

項 目	結 果	試 験 条 件
曲 げ 強 度	31.30kgf/cm	J I S A 5 2 0 9 による
圧 縮 強 度	1400kgf/cm ²	クロスヘッドスピード 0.5mm/min ロードセル 2 ton
衝 撃 強 度	4.58kgf・cm/cm ²	振り子型衝撃試験
硬 度	1021kgf/mm ²	J I S Z-2 2 4 4 による ビッカース硬度
線膨張係数	0.65(×10 ⁻⁶ K)	TMA (30~100℃)
耐 摩 耗 性	0.03 g	J I S A-1 4 5 2 落砂式 摩耗試験

また、3%塩酸水溶液8時間浸漬、並びに3%水酸化ナトリウム水溶液8時間浸漬による耐酸性、耐アルカリ性試験によっても異常は認められなかった。

得られた製品を建物の壁板として使用したところ、深みのある美しい大理石の壁を得ることができた。

実施例 2

実施例 1 において、細粒成分と微粒成分の和を93%、樹脂成分を6%とし、表面焼付け層の厚みを20μmとした。

実施例 1 と同様にして、高品質な人造石が得られた。圧縮強度 1385 kg/cm²、硬度 1025 kgf/

mm² の特性を有し、大理石調の深みのある優れた表面を有していた。

実施例 3

細粒成分としての天然珪石の全量の 15% について、粒子表面に厚み 25 μm 青色釉薬による焼付けを行ったものを使用した。

この細粒成分 10 ~ 50 メッシュのものを、用いて実施例 1 と同様にして板状体を成形した。

アルミナ・ジルコミア研磨材を用いて、研磨した。

深みのある美しい青白色の表面が得られた。

物理特性は実施例 1 と略同一であり、建材として高品質の人造石製品が実現された。

実施例 4

細粒成分としての 10 ~ 50 メッシュの天然珪石の全量の 65% について、コバルト青 (P i g . B l u e 28) 顔料を混合したポリメチルメタクリル樹脂を厚み約 50 μm に被覆して硬化させた。

実施例 3 と同様に成形し、その後表面研磨した。青色と乳白色とが混在した深みのある美しい表面が得られた。

この人造石製品は、比重 2.29 で、曲げ強度 30.5 kgf/cm、圧縮強度 1305 kgf/cm²、硬度 950 kgf/mm² であった。

比較例 1

実施例 1 において細粒成分として 5 ～ 20 メッシュのものをを用いた。得られた成形品は強度が充分でなく、均一組織となっていないことが確認された。

比較例 2

実施例 1 において、細粒成分と微粒成分との重量比を、0.2 : 1 のものと、6 : 1 のものとを各々製造した。いずれのものも均一緻密組織とならず、実用的に満足できる強度特性のものとはならなかった。

比較例 3

実施例 3 において、樹脂成分を全体の 20 重量%とした。硬度特性が低下するばかりかキズが付きやすく、天然石材としての感じが得られず、いわゆる樹脂製品であることが容易に判別された。

比較例 4

実施例 4 において、細粒成分に被覆層を設けることなく、樹脂成分に緑色顔料を配合して成形した。緑色が強く表われすぎ、天然石調の表面感は失われてしまった。

実施例 5

べんがら（酸化鉄系）赤色顔料を含む水ガラスを焼付けて約 30 μ m の厚みに表面被覆した天然珪石 10 ～ 50 メッシュのものを約 80 % 含む細粒珪石成分と、100 ～ 3

2 3

50メッシュの炭酸カルシウムおよび水酸化アルミニウムの50:50混合物からなる微粒成分とを、その重量比において2:1で混合し、全体量の90%となるように赤色顔料を添加した不飽和ポリエステル樹脂と混合した。

この混合物を型枠に投入して面圧 10 kgf/cm^2 で圧縮成形し、表面部をコランダム研磨材によって研磨した。

非常に優れた色調の深みのある赤色人造石製品が得られた。このものの強度等の特性は、曲げ強度 32.05 kgf/cm 、圧縮強度 1405 kgf/cm^2 、硬度 1062 kgf/mm^2 等と良好であった。

産業上の利用可能性

以上の通り、この発明では、従来得られなかった深みと艶のある優れた色調と、良好な特性を持つ高密度人造石を提供する。得られた製品は、天然品には得にくい均一な製品となる。しかもこのように優れた製品の製造が特別に高価な設備を使用することなく可能となる。

特にこの発明の人造石は、御影石調、あるいは大理石調のものを得るのに好適であり、天然石と同様に使用することができるものである。

製品は深みのある高級品として天然品よりも幅広く壁材、床材、柱等として使用することができるものである。

請 求 の 範 囲

1. 10～70メッシュの大きさの無機質細粒成分と100メッシュアンダーの無機質微粒成分との和が製品全体の85重量%以上である無機質細粒成分と無機質微粒成分とからなる無機質混合成分とともに、製品全体量の15重量%以下の樹脂成分を含有し、無機質細粒成分は、その一部または全部について、その表面にあらかじめ被覆硬化された無機物層もしくは有機物層を有していることを特徴とする人造石組成物。
2. 表面の被覆硬化層が、厚み5～50 μ mである請求項1の人造石組成物。
3. 細粒成分の全体量の少くとも10%が表面被覆硬化された層を有している請求項1の人造石組成物。
4. 細流成分が、水ガラスまたは顔料添加水ガラス、もしくは陶磁器用釉薬により焼付けされてた表面被覆硬化層を有している請求項1の人造石組成物。
5. 顔料添加樹脂からなる表面被覆硬化層を有している請求項1の人造石組成物。
6. 細粒成分と微粒成分とが重量比で0.5：1～5：1の割合で配合されている請求項1の人造石組成物。
7. 樹脂成分の割合が3～10重量%である請求項1の組

成物。

8. 請求項 1 の組成物からなる人造石。
9. 請求項 1 の組成物からなり、その表面が研磨されている人造石。
10. 請求項 1 の組成物からなる人造石の製造法であって、この組成物を型枠内に注入して硬化させ、次いで表面研磨することを特徴とする人造石の製造法。
11. 請求項 1 の組成物からなる人造石の製造法であって、この組成物を型枠内に投入して加圧および加熱により硬化させ、次いで表面研磨することを特徴とする人造石の製造法。
12. $5 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力で、 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ に加熱して硬化させる請求項 11 の製造法。
13. 請求項 10 または 11 の製造法において、研磨に先立って表面地肌加工することを特徴とする人造石の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B26/02, C04B26/06, C04B14/02, C04B20/10, C08K9/04, C08L33/04, C08L67/06, C04B111:54

According to International Patent Classification (IPC), to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C04B26/02-26/32, C04B14/02, C04B20/10, C08K9/04, C08L33/04, C08L67/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 6-92706 (Tarket AB.), April 5, 1994 (05. 04. 94), &CA, A, 2086311&US, A, 5358993	1-8
Y		1-13
X	JP, A, 6-157102 (Mieko Sakai), June 3, 1994 (03. 06. 94) (Family: none)	1-10
Y		1-13
X	JP, B2, 5-36388 (Toto Ltd.), May 28, 1993 (28. 05. 93), (Family: none)	1-8
Y		1-13
Y	JP, U, 60-143748 (Takiron Corp.), September 24, 1985 (24. 09. 85), (Family: none)	1-13
Y	JP, U, 2-140940 (Tajima K.K.), November 26, 1990 (26. 11. 90), (Family: none)	1-13
Y	JP, B2, 56-40117 (Kotaro Yamamoto),	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
February 7, 1995 (07. 02. 95)

Date of mailing of the international search report
February 28, 1995 (28. 02. 95)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	September 18, 1981 (18. 09. 81), (Family: none) JP, A, 62-275048 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), November 30, 1987 (30. 11. 87), (Family: none)	1-13
Y	JP, A, 5-24895 (Matsushita Electric Works, Ltd.), February 2, 1993 (02. 02. 93), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C04B26/02, C04B26/06, C04B26/18, C04B14/02, C04B20/10, C08K9/04,		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C04B26/02-26/32, C04B14/02, C04B20/10, C08K9/04, C08L33/04,		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 6-92706 (ターゲット・アクチボラグ), 5. 4月. 1994 (05. 04. 94) & CA, A, 2086311 & US, A, 5358993	1-8
Y		1-13
X	JP, A, 6-157102 (酒井三枝子), 3. 6月. 1994 (03. 06. 94) (ファミリーなし)	1-10
Y		1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 02. 95		国際調査報告の発送日 28.02.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松田 悠子 ㊞ 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, B 2, 5-36388 (東陶機器株式会社), 28. 5月. 1993 (28. 05. 93) (ファミリーなし)	1-8
Y		1-13
Y	J P, U, 60-143748 (タキロン株式会社), 24. 9月. 1985 (24. 09. 85) (ファミリーなし)	1-13
Y	J P, U, 2-140940 (株式会社 タジマ), 26. 11月. 1990 (26. 11. 90) (ファミリーなし)	1-13
Y	J P, B 2, 56-40117 (山本恒太郎), 18. 9月. 1981 (18. 09. 81) (ファミリーなし)	1-13
Y	J P, A, 62-275048 (三井石油化学工業株式会社), 30. 11月. 1987 (30. 11. 87) (ファミリーなし)	1-13
Y	J P, A, 5-24895 (松下電工株式会社), 2. 2月. 1993 (02. 02. 93) (ファミリーなし)	1-13

第2 ページ A 欄の続き

C08L33/04, C08L67/06, C04B111:54

第2 ページ B 欄の続き

C08L67/06